



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 59/00, B29D 9/00, C08K 3/04, H01B 1/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/50351 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Oktober 1999 (07.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02004 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. März 1999 (24.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 14 263.3 31. März 1998 (31.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PLACHETTA, Christoph [DE/DE]; Danziger Strasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). RIEGER, Peter [DE/DE]; Krautheimer Strasse 80, D-68259 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: POLYOXYMETHYLENE SHAPED BODIES (54) Bezeichnung: FORMKÖRPER AUS POLYOXYMETHYLENEN (57) Abstract <p>The invention relates to shaped bodies obtained by multicomponent injection moulding or multicomponent extrusion, and is characterised in that one part of the shaped body consists of a conductive polyoxymethylene composition A) whilst the other part consists of a non-conductive polyoxymethylene composition B).</p> (57) Zusammenfassung <p>Formkörper, erhältlich durch Mehrkomponentenspritzguss oder Mehrkomponentenextrusionsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Formkörpers aus einer leitfähigen Polyoxymethylenzusammensetzung A) und der andere Teil aus einer nicht leitfähigen Polyoxymethylenzusammensetzung B) besteht.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolci	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Formkörper aus Polyoxymethylenen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Formkörper, erhältlich durch Mehrkomponentenspritzguß oder Mehrkomponentenextrusionsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Formkörpers aus einer leitfähigen Polyoxymethylenzusammensetzung A) und der andere Teil aus einer
10 nicht leitfähigen Polyoxymethylenzusammensetzung B) besteht.

Ruß enthaltende Polyoxymethylenformmassen sind u.a. aus der DE-A 196 380 36, EP-A 327 384, DE-A 40 07 766, EP-A 247 765 und EP-A 327 384 bekannt.

15

Weiterhin sind handelsübliche Produkte wie Ultraform[®] N2520 L (eingetragenes Warenzeichen der Ultraform GmbH) und Hostaform[®] C 9021 ELS (eingetragenes Warenzeichen der Hoechst AG) mit üblichen leitfähigen oder Farbrüßen ausgestattet, welche zwecks
20 antistatischer Ausrüstung oder zum Ableiten von statischer Elektrizität gut geeignet sind.

Die Verwendung derartiger Formteile sind beispielsweise allgemeinen Abhandlungen wie H.J. Mair, Elektrisch leitende Kunststoffe, Hanser Verlag 1989, S. 1 bis 18 oder R.G. Gilg, Ruß für leitfähige Kunststoffe, Kunststoffberater 22, S. 262 (1977) und 22, S. 312 (1977; S. Roth, H.J. Mair, elektrisch leitende Kunststoffe, GAK, Jahrgang 48 (Heft 9), S. 634-639 (1995) zu entnehmen.
25

30

In der genannten Literatur wird es durchgängig als Nachteil angesehen, daß Ruß in größeren Mengen, die mechanischen Eigenschaften von POM negativ beeinflusst, da Ruß ein saures Additiv darstellt und die POM-Matrix schädigt.

35

Die schlechteren mechanischen Eigenschaften wurden bislang durch Zugabe eines Schlagzähmodifiers wie thermoplastische Polyurethane (TPU) ausgeglichen. Der Ruß reichert sich jedoch vorwiegend in der Elastomerphase an, so daß der für eine elektrostatische
40 kierung oder Beheizung notwendige Durchgangswiderstand nicht erreicht wird.

Deshalb werden bei beheizbaren Formteilen wie Scheibenwaschanlagendüsen (S. zB. EP-B 353 643 oder EP-A 724 992) aufgrund der
45 schlechteren mechanischen Eigenschaften kombinierte Formkörper aus Metall und Thermoplast eingesetzt.

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Polyamid mittels unterschiedlicher Mehrkomponenten - Spritzgießtechnologien sind u.a. aus R. Hagen, Kunststoffe 79 (1989) 1, S. 72 bis 76, und EP-A 393 409 bekannt.

5

Aufgabe der vorliegende Erfindung war es, Formkörper aus teilweise leitfähigen Polyoxymethylenen zur Verfügung zu stellen, welche ein für die jeweilige Anwendung variierbares Anforderungsprofil aufweisen. Die Mechanik und die Chemikalienbeständigkeit, insbesondere gegenüber Kraftstoff, soll verbessert werden, wobei die Leitfähigkeit zumindest erhalten werden soll.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formkörper gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

15

Überraschenderweise wird bei einem Formkörper aus einer Kombination aus nicht leitfähigem und leitfähigem POM-Zusammensetzungen die Chemikalienbeständigkeit verbessert und der spezifische Oberflächenwiderstand deutlich verringert, d.h. die Oberflächenleitfähigkeit wird deutlich verbessert.

Als Komponente A1) enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung A) Formmassen 70 bis 99, vorzugsweise 75 bis 97 Gew.-% und insbesondere 75 bis 94 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats.

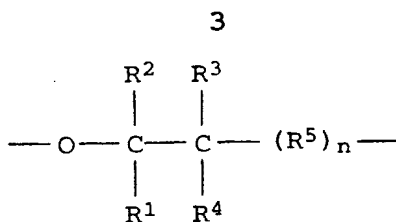
Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-CH_2O-$ in der Polymerhauptkette auf.

Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

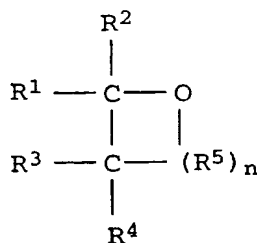
Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere als Komponente A bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-CH_2O-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,3 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

5



wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-CH_2-$, $-CH_2O-$, eine C_1 -bis C_4 -Alkyl- oder C_1 -bis C_4 -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel

20

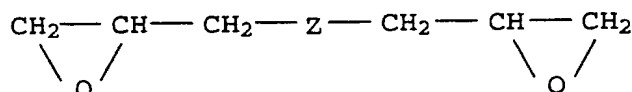


25

wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

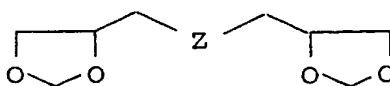
Als Komponente A1) ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen der Formel

40



und/oder

45



wobei Z eine chemische Bindung, -O-, -ORO- (R= C₁-bis C₈-Alkylen oder C₂-bis C₈-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidyl-
5 ether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder
Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidyl-
verbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol,
1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol
10 und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

15

Die bevorzugten Polyoxymethylenpolymerisate haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000.

20 Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

Als Komponente A1) können insbesondere auch Produkte eingesetzt werden, die noch einen relativ hohen Anteil (im allg.

25 > 0,1 Gew.-%) an thermisch instabilen Anteilen enthalten.

Als Komponente A2) enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen A) 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 10 und insbesondere 5 bis 8 Gew.-% Ruß mit einem Porenvolumen (DBP Dibutylphthalat-
30 Adsorption) gemäß DIN 53 601 von mindestens 350 ml/g 100 g, vorzugsweise mindestens 370 ml/100 g.

Die DBP-Adsorptionsrate wird im allgemeinen nach DIN 53 601 oder ASTM-D 2414 bestimmt und stellt ein Maß für die Struktur des je-
35 weiligen Rußes dar. Unter Struktur versteht man die Verkettung von Rußprimärteilchen zu Aggregaten. Zur Bestimmung dieser Kenngröße wird zu 10 g Ruß, der in einem Knetter mit meßbarer Kraftübertragung (Plastographen) vorgelegt wird, so lange Dibutylphthalat zugetropft, bis das maximale Drehmoment (Netzpunkt des
40 Rußes) überschritten ist.

Vorzugsweise weist die Komponente A2) eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 60 132 oder ASTM D 3037) von mindestens 900, vorzugsweise 950 m²/g und eine Iodadsorption von (gemäß DIN 53 582
45 oder ASTM-D 1510) von mindestens 950, vorzugsweise 1000 und insbesondere 1050 mg/g auf.

Die mittlere Primärteilchengröße beträgt üblicherweise 10 bis 50, vorzugsweise 25 bis 35 nm.

Derartige Rußtypen sind z.B. unter dem Warenzeichen Printex® XE2 5 (Degussa AG) oder Ketjen Black EC DJ 600 (Akzo) erhältlich.

Als Komponente A3) enthalten die erfindungsgemäß verwendbaren Formmassen bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A1) bis A4) 0 bis 2, vorzugsweise 10 ppm bis 1,5 und insbesondere 10 0,001 bis 1 Gew.-% einer Alkali- und/oder Erdalkaliverbindung.

Es können allgemein alle Erdalkali- und/oder Alkalimetallkationen verwendet werden, wobei Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calcium-Kationen bevorzugt sind.

15

Unter Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen sollen erfindungsgemäß solche anorganischen oder organischen Salze verstanden werden, welche in wäßriger Lösung oder Suspensionen alkalisch reagieren.

20

Als anorganische Salze seien beispielsweise Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Oxide oder Phosphate genannt, wobei Alkalicarbonat wie Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat besonders bevorzugt sind.

25

Organische Salze sind z.B. Alkoholate von C₂-bis C₁₂ Alkoholen, Phenolate oder Salze von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei Citrate, Oxalate oder Tartrate besonders bevorzugt sind.

30 Besonders bevorzugt sind Alkalihydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid, welche vorzugsweise in Form einer wäßrigen 10 bis 70 %igen Lösung, vorzugsweise 40 bis 60 %ig bei der Herstellung der POM-Formmassen zugegeben werden, wobei die Dosierung gemeinsam mit dem Ruß erfolgen kann.

35

Als Komponente A4) enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen A) 0 bis 15, vorzugsweise bis zu 10 und insbesondere bis zu 9 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe.

40 Die als Komponenten A4) verwendbaren Polyamide sind an sich bekannt. Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z.B. in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, S. 315 bis 489, John Wiley & Sons, Inc. 1988 beschrieben werden, können eingesetzt werden, wobei der Schmelzpunkt des Polyamids 45 vorzugsweise unter 225°C, vorzugsweise unter 215°C liegt.

Beispiele hierfür sind Polyhexamethylenazelaensäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyhexamethylendodekandisäureamid, Poly-11-aminoundekansäureamid und Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan-dodekansäurediamid oder die durch Ringöffnung von Lactamen, z.B. 5 oder Polylaurinlactam erhaltenen Produkte. Auch Polyamide auf der Basis von Terephthal- oder Isophthalsäure als Säurekomponente und/oder Trimethylhexamethyldiamin oder Bis-(p-aminocyclohexyl)-propan als Diaminkomponente sowie Polyamidgrundharze, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten 10 Polymeren oder deren Komponenten hergestellt worden sind, sind geeignet.

Als besonders geeignete Polyamide seien Mischpolyamide auf der Grundlage von Caprolactam, Hexamethyldiamin, p,p'-Diaminodicyclohexylmethan und Adipinsäure genannt. Ein Beispiel hierfür ist das unter der Bezeichnung Ultramid® 1 C von der BASF Aktiengesellschaft vertriebene Produkt.

Weitere geeignete Polyamide werden von der Fa. Du Pont unter der 20 Bezeichnung Elvamide® vertrieben.

Die Herstellung dieser Polyamide wird ebenfalls in der vorgenannten Schrift beschrieben. Das Verhältnis von endständigen Aminogruppen zu endständigen Säuregruppen kann durch Variation des 25 Molverhältnisses der Ausgangsverbindungen gesteuert werden.

Der Anteil des Polyamids in der erfindungsgemäßen Formmasse beträgt 0 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 1,8 Gew.-%, bevorzugt 0,04 bis 1,6 Gew.-%.

30

Als Nukleierungsmittel A4) können gemäß einer bevorzugten Ausführungsform die Formmassen ein Melamin-Formaldehyd-Kondensat enthalten. Geeignete Produkte werden z.B. in der DE-A 25 40 207 beschrieben.

35

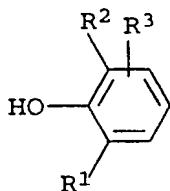
Als sterisch gehinderte Phenole (Antioxidantien) eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

40

45

Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel

5



10 in Betracht, in der bedeuten:

R¹ und R² eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und

15

R³ eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe.

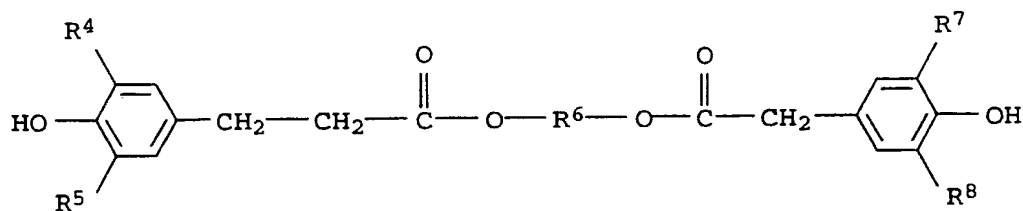
Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise beschrieben in der DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617).

25

Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel

30

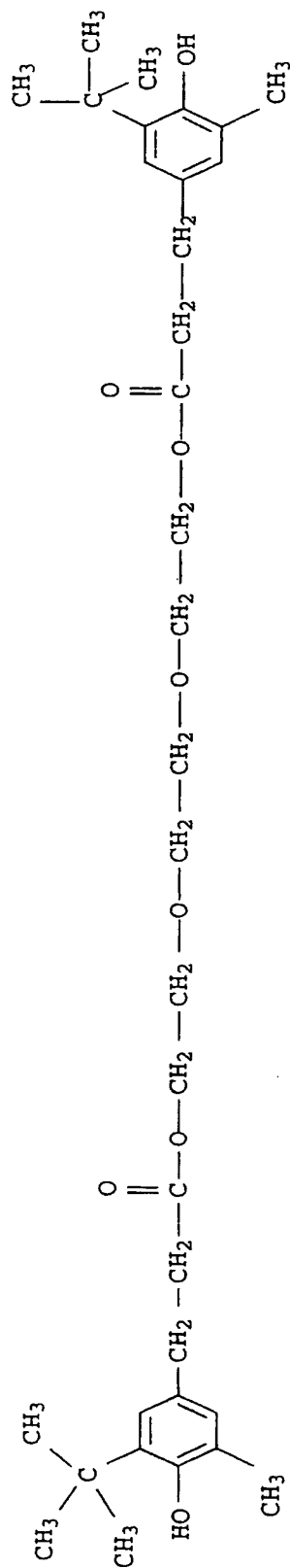


35

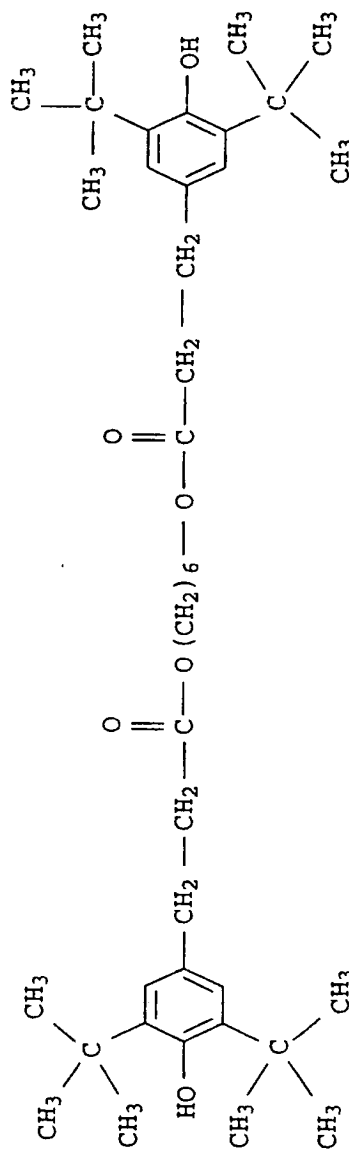
wobei R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkylgruppen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R⁶ einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

45

Bevorzugte Verbindungen, die dieser Formel entsprechen sind



(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)



(Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)

Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

- 5 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Distraryl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Tri-methyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 15 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl-dimethylamin und N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid.

Als besonders wirksam erwiesen haben sich und daher vorzugsweise
20 verwendet werden 2,2'-Methylen-bis-((4-methyl-6-tert.-butylphenyl), 1,6-Hexandiol-bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und das vorstehend beschriebene Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy, das
25 besonders gut geeignet ist.

Die Antioxidantien, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, können in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, eingesetzt werden.

30

In manchen Fällen haben sich sterisch gehinderte Phenole mit nicht mehr als einer sterisch gehinderten Gruppe in ortho-Stellung zu phenolischen Hydroxygruppen als besonders vorteilhaft erwiesen; insbesondere bei der Beurteilung der Farbstabilität der
35 Lagerung in diffusem Licht über längere Zeiträume.

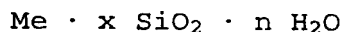
Durch die Mitverwendung eines Polykondensationsprodukts aus 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin kann in manchen Fällen die Dispergierbarkeit der verwendeten
40 Polyamide verbessert werden.

Derartige Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A sind kommerziell erhältlich. Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Handelsbezeichnungen der Polykondensate sind Phenoxy® (der Union Carbide Corporation) bzw. Epikote® (Fa. Shell). Das Molekulargewicht
45

der Polykondensate kann in weiten Grenzen variieren; prinzipiell sind die im Handel erhältlichen Typen sämtlich geeignet.

Als Komponente A4) können weiterhin 0,002 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-%, eines oder mehrerer Erdalkalisilikate und/oder Erdalkaliglycerophosphate enthalten sein. Als Erdalkalimetalle zur Bildung der Silikate und Glycerophosphate haben sich vorzugsweise Calcium und insbesondere Magnesium vorzüglich bewährt. Anwendung finden zweckmäßigerweise Magnesiumglycerophosphat und/oder Calciumsilikat und vorzugsweise Magnesiumsilikat, wobei als Erdalkalisilikate, insbesondere solche bevorzugt sind, die durch die Formel

15



beschrieben werden, in der bedeuten

20 Me ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Calcium oder insbesondere Magnesium,

x eine Zahl von 1,4 bis 10, vorzugsweise 1,4 bis 6 und

25 n eine Zahl gleich oder größer als 0, vorzugsweise 0 bis 8.

Diese Verbindungen werden vorteilhafterweise in feingemahlener Form eingesetzt. Produkte mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von kleiner als 100 µm, vorzugsweise von kleiner als 50 µm, sind besonders gut geeignet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen A) können noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Nur beispielhaft seien hier Zusätze zum Abfangen von Formaldehyd (Formaldehyd-Scavenger), Weichmacher, Schmiermittel, Haftvermittler und Lichtstabilisatoren genannt. Der Anteil solcher Zusätze liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung B) ist aufgebaut aus

40 B1) 20 bis 100, vorzugsweise 20 bis 80 und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisates, wie bereits unter Komponente A1) ausgeführt und

45 B2) 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 und insbesondere 0 bis 40 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten B1) und B2) jeweils 100 % ergibt.

Als Komponente B2) kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht wie sie bereits vorstehend unter Komponente A4) aufgeführt sind.

Beispielsweise kann durch Zugabe von Schlagzähmodifiern B2) oder Verstärkungsstoffen B2) kann die Zusammensetzung B so variiert werden, daß ein jeweils für die spezielle Anwendung erforderliches Eigenschaftsprofil erzielt wird.

Als verstärkend wirkende Füllstoffe B2) in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise Glasfasern genannt, wobei die Glasfasern z.B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseeide aus alkaliarmem E-Glas mit einem Durchmesser von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 8 bis 50 µm eingesetzt werden können, wobei die faserförmigen Füllstoffe nach ihrer Einarbeitung vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 µm, insbesondere 0,1 bis 0,5 µm aufweisen.

Andere geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Wollastonit, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Quarzmehl, Si- und Bornitrid oder Mischungen dieser Füllstoffe.

Bevorzugte Kombinationen von Füllstoffen sind: Wollastonit mit Glasfasern, wobei Mischungsverhältnisse von 5:1 bis 1:5 bevorzugt sind.

Als weitere Zusatzstoffe seien, in Mengen bis zu 50, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, schlagzäh modifizierende Polymere (im folgenden auch als kautschukelastische Polymerisate oder Elastomere bezeichnet) genannt.

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien- (EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

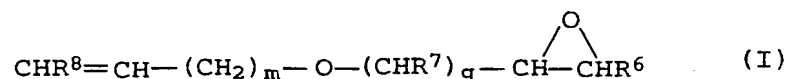
Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien,

cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclobiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien-5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

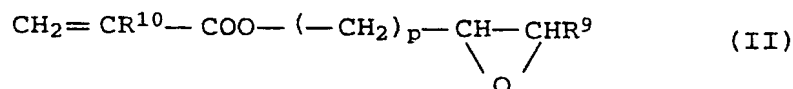
10

Die EPDM-Kautschuke können auch mit weiteren Monomeren gepropft sein, z.B. mit Glycidyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden.

- 15 Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Estern von (Meth)acrylsäure. Zusätzlich können die Kautschuke noch Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen
- 20 Formeln I oder II zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut



25



- 30 wobei $\text{R}^6 - \text{R}^{10}$ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^6 bis R^8 Wasserstoff, wobei m für

35 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidyl-

40 acrylat und Glycidylmethacrylat.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

45

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat
5 und/oder

0 bis 40, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% Glycidylmethacrylat,
und

10 1 bis 50, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat
und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind
die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

15

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an
20 sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch
statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber
30 solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

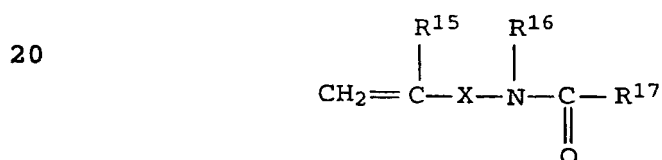
35 Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril,
40 Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur
45 von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zwei-

schaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

R^{15} Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

30

R^{16} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R^{17} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe oder $-\text{OR}_{18}$

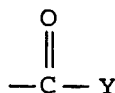
35

R^{18} eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

40

X eine chemische Bindung, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - C_{12} -Arylengruppe oder

45



Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und
5 substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

10 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

15

Ferner können auch sogenannte pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vor-
20 zugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsge-
25 schwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen
30 Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch
35 ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die
40 US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an der Komponente D) bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf D).

45

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

5

	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
10	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen, ggf. zusammen mit vernetzenden Monomeren	Styrol, Acrylnitril, (Meth)acrylate, gegebenenfalls mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Die beschriebenen Elastomere D) können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Als weitere geeignete Elastomere seien thermoplastische Polyurethane genannt, wie sie beispielsweise in der EP-A 115 846 beschrieben sind.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Zur Farbgebung können die Zusammensetzungen B) anorganische und organische Farbmittel enthalten, welche üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% enthalten sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Zusammensetzungen A) und B) erfolgt durch Mischen der Komponenten in an sich bekannter Weise, weshalb sich hier detaillierte Angaben erübrigen. Vorteilhaft erfolgt die Mischung der Komponenten auf einem Extruder.

Die Granulate der Zusammensetzungen A) und B) werden anschließend mittels Mehrkomponentenspritzguß oder Mehrkomponentenextrusionsverfahren zu den erfindungsgemäßen Formkörpern verarbeitet. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in

der DE-A 40 41 799, DE-A 40 32 499, DE-A 42 24 171 und
DE-A 43 30 451 beschrieben.

Der Formkörper kann sowohl aus übereinander angeordneten Schich-
5 ten aus A) und B) bestehen als auch aus einem Kern aus A) oder
B), welcher mit A) bzw. B) umspritzt wird.

Ebenso ist es möglich Formkörper mit begrenzten Berührungsflächen
der Zusammensetzungen A) und B) herzustellen, die in Anlehnung an
10 die in der EP-A 393 409 beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

Für manche Anwendungen (z.B. Schläuche) kann es erforderlich
sein, den Übergang von einem z.B. Schlauch aus kautschukmodifi-
zierter Zusammensetzung B) auf Zusammensetzung A) fließend zu ge-
15 stalten, so daß der "weiche" Schlauch fließend mit einem "harten"
Schlauch verbunden ist.

Die erfindungsgemäßen Formkörper zeichnen sich durch gute
Chemikalienbeständigkeit und verbesserte Oberflächenleitfähigkeit
20 aus. Sie eignen sich daher für Anwendungen als

- Bauteile für die elektrostatische Lackierung
- beheizbare Bauteile im Automobilbereich (Scheinwerfer- und
25 Windschutzscheibenwaschdüsen, heizbare Außenspiegel bzw. Tür-
griffe und Türschlösser, heizbare Dieselfilter)
- Heiz- bzw. Wärmeplatten
- 30 - Aquarien- bzw. Terrarienheizungen
- Bauteile im Kfz-Kraftstoffbereich, wo es auf die Ableitung
von statischer Elektrizität ankommt (Teile vom Einfüllstut-
zen, der Benzinpumpe, Einbauteile im Tank usw.)
- 35 - Teile von Spinnmaschinen (Fadenführungen)
- Teile für Büromöbel (Drehstühle, Rollen, Führungsbuchsen)
- 40 - Teile an Tankzapfsäulen (Umlenkrollen)
- Teile für Elektronikkomponenten, die vor stat. Elektrizität
geschützt werden müssen

- Transportkettenglieder
- Druckwalzen, Laserprinter, Kopiergeräte, Offsetdrucker.

5 Beispiele

Für Zusammensetzung A) wurden folgende Komponenten eingesetzt.

Komponente A1)

10

Polyoxymethylencopolymerisat aus ca. 97 Gew.-% Trioxan und ca. 3 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 5 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile hatte das Copolymer einen Schmelzindex von 25 ml/10 min bei 190°C und 2,16 N, nach ISO 1133.

Komponente A2)

20 Ruß mit einer spezifischen Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66 132 von 950 m²/g, DBP-Adsorption gemäß DIN 53 601 von 380 mg/g, und einer Iod-Adsorption gemäß DIN 53 582 von 1075 mg/g.

(Printex® XE2, Degussa AG)

25

Komponente A3)

Natriumhydroxid (als 50 gew.-%ige wäßrige Lösung dosiert)

30 Komponente A4a entsprach Komponente B2a
Komponente A4b entsprach Komponente B2b
Komponente A4c entsprach Komponente B2c
Komponente A4d entsprach Komponente B2d

35 Für die Zusammensetzungen B) wurden folgende Komponenten eingesetzt:

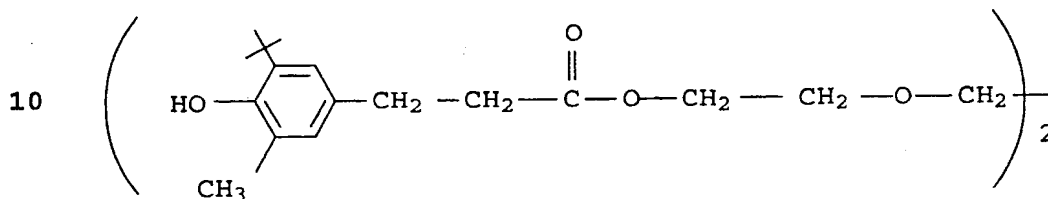
Beispiel 1

40 B1a: Polyoxymethylencopolymerisat aus ca. 97 Gew.-% Trioxan und ca. 3 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 5 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile hatte das Copolymer einen Schmelzindex von
45 7,5 ml/10 min bei 190°C und 2,16 N, nach ISO 1133.

B2a: Polyamid mit einem Molekulargewicht von 3000, hergestellt aus 37 Gew.-% ϵ -Caprolactam, 63 Gew.-% einer äquimolaren Mischung aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, unter Verwendung von Propionsäure als Regler.

5

B2b: Irganox[®] 245 (Ciba-Geigy AG):



15

B2c: Synthetisches Mg-Silicat (Ambosol[®] der Firma Societe Nobel, Bozel, Puteaux) mit folgenden Eigenschaften

20

Gehalt an MgO:	$\geq 14,8$ Gew.-%
Gehalt an SiO ₂ :	≥ 59 Gew.-%
Verhältnis SiO ₂ : MgO:	2,7 mol/mol
Schüttdichte:	20 bis 30 g/100 ml
Glühverlust:	< 25 Gew.-%

25

B2d: Melamin-Formaldehyd-Kondensat gemäß Beispiel 1 der DE-A 25 40 207.

Beispiel 2

30

B1b: Polyoxymethylencopolymerisat aus ca 97 Gew.-% Trioxan und ca. 3 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 5 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile

35

hatte das Copolymer einen Schmelzindex von 11 ml/10 min bei 190°C und 2,16 N, nach ISO 1133.

B2e: Ein thermoplastisches Polyurethan, hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, 1,4-Butandiol-polyadipat und 1,4-Butandiol mit einer Shore Härte A von 85.

40

Beispiel 3

B1a: Polyoxymethylencopolymerisat aus ca. 97 Gew.-% Trioxan und ca. 3 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 5 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen

45

Anteile hatte das Copolymer einen Schmelzindex von 7,5 ml/10 min bei 190°C und 2,16 N, nach ISO 1133.

B2f: Glasfasern mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm.

5

Herstellung der Zusammensetzungen A) und B)

Die Komponenten A1 bis A3 sowie die jeweiligen Komponenten B1 und B2 wurden auf einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungsvor-
10 richtung eingebracht und bei 230°C aufgeschmolzen, homogenisiert entgast und als Strang ausgepreßt, gekühlt und granuliert.

Auf einer 2-Komponentenspritzgußmaschine (Maschine Klöckner Ferromatik FM 160 mit Monosandwichereinrichtung) wurden Platten mit
15 den Abmessungen 110 x 110 x 4 mm gespritzt. Für Vergleichsbeispiel 1 bestand die Platte aus den Komponenten A1) bis A3).

Für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3 wurden mit Hilfe der Monosandwichereinrichtung Platten gleicher Größe spritzgegossen,
20 welche in der Außenschicht Zusammensetzung A) enthielten und der Kern der Platte aus der jeweiligen Zusammensetzung B) bestand.

An den Platten wurden folgende Prüfungen durchgeführt:

- 25 Die erzielten Schichtdicken wurden durch Ausmessen ermittelt, nachdem die Platten in der Mitte aufgesägt wurden, (Mittelwerte aus mehreren Messungen bzw. aus den beiden Außenschichten je einer Platte).
- 30 An den Platten wurde der spez. Oberflächenwiderstand gemäß IEC 93 sowie die Dickenänderung nach Lagerung in heißem Benzin (Haltermann Testkraftstoff CEC-RF 08 A 85, 60°C, 1000 h) gemessen. An ausgesägten Prüfkörpern wurde darüberhinaus noch die Schlag-
35 zähigkeit nach ISO 179 1eU und der Biegemodul nach ISO 178 ermittelt.

Die Haftung der einzelnen Schichten aufeinander ist ausgezeichnet. So gab es auch bei einem längeren Wärmewechseltest (zwischen -40°C über 24 h, -und 100°C über 24 h, insgesamt 21 Zyklen) sowie
40 nach der Benzinlagerung keine Ablösungserscheinungen.

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

45

Tabelle

Zusammensetzung in Gew.-%										Schicht- dicke	Schlag- zähig- keit	Biege- modul	spez. Ober- flächen- widerstand	Dicken- änderung nach Kraftstoff- lagerung
											ISO 179 1eU	ISO 178	IEC 93	*
										mm	kJ/m ²	MPa	Ohm	%
1V		91,374 A1	7 A2	0,7 A3	0,37 A4a	0,32 A4b	0,046 A4c	0,19 A4d		3,98	8,62	3710	500	2,78
1	Kern	99,36 B1a	0,04 B2a	0,35 B2b	0,05 B2c	0,2 B2d	-	-		2,06	10,45	3530	200	0,31
	Hülle	91,374 A1	7 A2	0,7 A3	0,37 A4a	0,32 A4b	0,046 A4c	0,19 A4d		0,97				
2	Kern	79,488 B1b	20 B1e	0,032 B2a	0,28 B2b	0,04 B2c	0,16 B2d	-		2,48	8,24	3120	200	0,62
	Hülle	91,374 A1	7 A2	0,7 A3	0,37 A4a	0,32 A4b	0,046 A4c	0,19 A4d		0,76				
3	Kern	74,522 B1a	25 B2f	0,03 B2a	0,26 B2b	0,38 B2c	0,15 B2d	-		2,41	11,35	4340	200	0,39
	Hülle	91,374 A1	7 A2	0,7 A3	0,37 A4a	0,32 A4b	0,046 A4c	0,19 A4d		0,77				

V = zum Vergleich * 1000 h bei 60°C, Haltermann CEC-RF 08 A85

Patentansprüche

1. Formkörper, erhältlich durch Mehrkomponentenspritzguß oder Mehrkomponentenextrusionsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Formkörpers aus einer leitfähigen Polyoxymethylenzusammensetzung A) und der andere Teil aus einer nicht leitfähigen Polyoxymethylenzusammensetzung B) besteht.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung A) aufgebaut ist aus
- A1) 70 bis 99 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo -oder Copolymerisates
- A2) 1 bis 15 Gew.-% Ruß mit einem Porenvolumen (DBP-Absorption) gemäß DIN 53601 von mindestens 350 ml/100 g
- A3) 0 bis 2 Gew.-% einer Alkali oder Erdalkaliverbindung oder deren Mischungen,
- A4) 0 bis 15 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
- wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A1 bis A4) jeweils 100 % ergibt.
3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung B) aufgebaut ist aus
- B1) 20 bis 100 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo -oder copolymerisates und
- B2) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
- wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten B1) und B2) jeweils 100 % ergibt.
4. Formkörper nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß A2) eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66132 von mindestens 900 m²/g aufweist.
5. Formkörper nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß A2) eine Iod- Adsorption (gemäß DIN 53582) von mindestens 950 mg/g aufweist.

6. Formkörper nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A3) ein Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat oder deren Mischungen eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L59/00 B29D9/00 C08K3/04 H01B1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L B29D C08K B29C H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 12259 A (DU PONT) 26 March 1998 (1998-03-26) examples 2-4 page 8, line 16 - line 28 ---	1
A	EP 0 783 014 A (HOECHST CELANESE CORP) 9 July 1997 (1997-07-09) claim 1 ---	1-6
A	EP 0 831 117 A (BASF AG) 25 March 1998 (1998-03-25) claim 1 ---	1-6
A	EP 0 181 587 A (ZIPPERLING KESSLER & CO) 21 May 1986 (1986-05-21) claims 1,2; table 1 --- -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 1999

Date of mailing of the international search report

31/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02004

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 196 464 A (RUSSELL DAVID D) 1 April 1980 (1980-04-01) claim 1</p> <p>-----</p>	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 99/02004

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9812259 A	26-03-1998	EP 0927228 A	07-07-1999
EP 0783014 A	09-07-1997	US 4828755 A	09-05-1989
		CN 1036971 A, B	08-11-1989
		EP 0327384 A	09-08-1989
		JP 1268749 A	26-10-1989
		JP 1921349 C	07-04-1995
		JP 6051822 B	06-07-1994
EP 0831117 A	25-03-1998	NONE	
EP 0181587 A	21-05-1986	DE 3440617 C	26-06-1986
		AT 43745 T	15-06-1989
		US 4929388 A	29-05-1990
US 4196464 A	01-04-1980	BE 872286 A	16-03-1979
		CA 1100893 A	12-05-1981
		JP 54123729 A	26-09-1979

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L59/00 B29D9/00 C08K3/04 H01B1/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L B29D C08K B29C H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 12259 A (DU PONT) 26. März 1998 (1998-03-26) Beispiele 2-4 Seite 8, Zeile 16 - Zeile 28 ---	1
A	EP 0 783 014 A (HOECHST CELANESE CORP) 9. Juli 1997 (1997-07-09) Anspruch 1 ---	1-6
A	EP 0 831 117 A (BASF AG) 25. März 1998 (1998-03-25) Anspruch 1 ---	1-6
A	EP 0 181 587 A (ZIPPERLING KESSLER & CO) 21. Mai 1986 (1986-05-21) Ansprüche 1,2; Tabelle 1 ---	1-6
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. August 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. .onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02004

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 196 464 A (RUSSELL DAVID D)</p> <p>1. April 1980 (1980-04-01)</p> <p>Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9812259	A	26-03-1998	EP	0927228 A	07-07-1999
EP 0783014	A	09-07-1997	US	4828755 A	09-05-1989
			CN	1036971 A,B	08-11-1989
			EP	0327384 A	09-08-1989
			JP	1268749 A	26-10-1989
			JP	1921349 C	07-04-1995
			JP	6051822 B	06-07-1994
EP 0831117	A	25-03-1998	KEINE		
EP 0181587	A	21-05-1986	DE	3440617 C	26-06-1986
			AT	43745 T	15-06-1989
			US	4929388 A	29-05-1990
US 4196464	A	01-04-1980	BE	872286 A	16-03-1979
			CA	1100893 A	12-05-1981
			JP	54123729 A	26-09-1979

THIS PAGE BLANK (USPTO)